

## ⑫ 特許公報(B2)

平5-27578

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 03 C 3/087  
C 03 B 18/02

識別記号

庁内整理番号

6971-4G  
7821-4G

⑭公告 平成5年(1993)4月21日

請求項の数 15 (全15頁)

⑮発明の名称 ソーダ・石灰・シリカ平板ガラスの製造方法

⑯特 願 昭63-160570

⑰公 開 平1-18938

⑱出 願 昭63(1988)6月28日

⑲平1(1989)1月23日

優先権主張

⑳1987年6月29日㉑米国(US)㉒67504

⑳発 明 者 ジョージ アンソニー アメリカ合衆国ペンシルバニア州ロウアー パレル, ダコ  
ベコラロ タドライブ 439㉑発 明 者 ラリー ジョン シェ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ベイアードフォード, フ  
レスタック オード ストリート, ビー. オー. ボックス 233㉒出 願 人 ビービージー インダ アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバーグ, ワン ビ  
ストリーズ, インコー ービージー プレース(番地なし)  
ボレーテッド

㉓代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

審 査 官 吉 村 康 男

㉔参 考 文 献 特開 昭56-155039(JP, A) 特開 昭52-102311(JP, A)

特開 昭60-215546(JP, A) 特開 昭60-46947(JP, A)

特開 昭61-136936(JP, A)

1

2

## ㉕特許請求の範囲

1 原料を熔融操作へ供給し、この熔融操作が別々の液化段階と清澄化段階とを含み、熔融操作から平板ガラス成形操作へ、全操作においてあてはまる成分量である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表して少なくとも0.45重量%の鉄を有する熔融ガラスの連続流を送り、熔融操作中の酸化還元条件を最終製品において $\text{FeO}$ として表される第一鉄状態の鉄を少なくとも35%与えるように制御し、そしてガラスを成形操作で平板ガラス製品へ成形することを含み、

2 ガラスに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表して0.65%より少ない全鉄含有量が与えられている請求項1に記載の方法。

3 酸化還元条件が、第一鉄状態の鉄を少なくとも40%与えるように制御される請求項1に記載の

方法。

4 製品ガラスの硫黄含有量が $\text{SO}_3$ として表して0.02重量%より少ない請求項1に記載の方法。

5 製品ガラスの硫黄含有量が $\text{SO}_3$ として表して0.01重量%より少ない請求項4に記載の方法。

6 酸化還元条件が、 $\text{FeO}$ として表して第一鉄を少なくとも0.23重量%有するガラス製品を生ずるように熔融操作で制御される請求項1に記載の方法。

10 7 原料中に含有される鉄源が、第一鉄状態で鉄の大部分を含む請求項6に記載の方法。

8 鉄の源が熔融操作より下流の熔融ガラスへ添加される請求項1に記載の方法。

9 熔融ガラスが熔融金属と接触しながら攪拌される請求項1に記載の方法。

10 10 ガラス製品が、重量に基づいて、66~75%の $\text{SiO}_2$ 、12~20%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、7~12%の $\text{CaO}$ 、0~5%の $\text{MgO}$ 、0~4%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0~1%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、

3

$V_2O_5$ 又は $MoO_3$ の合計0~1.5%から本質的になる組成を有する請求項1に記載の方法。

11 重量に基づいて、66~75%の $SiO_2$ 、12~20%の $Na_2O$ 、7~12%の $CaO$ 、0~5%の $MgO$ 、0~4%の $Al_2O_3$ 、0~3%の $K_2O$ 、0~1%の $Fe_2O_3$ 、及び $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $V_2O_5$ 又は $MoO_3$ の合計0~1.5%から本質的になる組成を有するガラス物品であつて、 $Fe_2O_3$ として表して少なくとも0.45重量%の全鉄で、そのうち少なくとも50%が $FeO$ として表した第一鉄状態にある鉄、及び $SO_3$ として表して0.02重量%より少ない硫黄を有し、少なくとも65%の光透過率及び15%以下の全太陽赤外線透過率を示すソーダ・石灰・シリカガラス物品。

12  $FeO$ として表した第一鉄含有量が全ガラス組成物の0.270重量%より多い請求項11に記載の物品。

13  $SO_3$ として表した硫黄含有量が全ガラス組成物の0.01%より少ない請求項11に記載の物品。

14  $Fe_2O_3$ として表した全鉄含有量が全ガラス組成物の0.65重量%より少ない請求項11に記載の物品。

15 平らなガラスシートからなり、そのシートが2~6mm厚である請求項11に記載の物品。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、低い赤外エネルギー透過率及び比較的高い可視光線透過率を有するガラスの製造に関する。そのようなガラスは、不当に視界を損なうことなく空調費用を減少させるために視界用ガラス窓枠にはめるのに有用であり、特に乗り物の窓に適用することができる。

##### 〔従来の技術〕

ガラス窓を通る赤外線の通過は、自動車の如き閉じた空間中に蓄積する熱の主な原因になっている。熱の蓄積は、今度は、空調装置に負担をかけるため、又は空調があつてもなくても中に居るものに不快感を起こさせるため望ましくない。従来の方法は、そのような用途で、「着色した」ガラスを用いることであり、それは通常熔融中のガラスに含まれる鉄の量が多いことによる通常の「透明」ガラスよりも暗い緑色をしている。鉄は赤外線波長領域(700nmより大きい)中の輻射線を一

4

層よく吸収するガラスにし、可視光線〔光(luminous)〕透過率も減少させる。従来の鉄で色のついたソーダ・石灰・シリカ 平板ガラス製品は、典型的には、5mm厚のシートに入射する赤外線の約25~30%を透過するが、赤外線透過を減少させるために用いられる最近のある製品は、透過率が一層低く、15%の透過率水準に近付いている。不当に光透過率を減少させることなく、15%の水準より低く、更に一層赤外線透過率を減少させることが望ましいであろう。

ガラス中に含まれる鉄の量を大きくすることにより、赤外線透過率を更に減少させることができることは、当分野で知られているが、光透過率も適切な視野又は美的目的にとつて望ましいと考えられている水準よりも低く減少する。光透過率は、65%より高く、好ましくは少なくとも70%に維持することが好ましいであろう。第一鉄状態( $Fe^{+2}$ )の鉄はガラス中の赤外線エネルギーの吸収の大きな原因になっていることは知られている(W. A. ワイル (Weyl) 著、「着色ガラス(coloured Glass)」91頁)。従つて、実質的に光透過率を減少させることなく赤外線透過率を低くすることは、理論的には、ガラス製造過程中に還元条件を維持し、与えられた全鉄濃度に対し、第一鉄状態の鉄の量を増大するようにすることにより可能になるであろう。残念ながら、そのような方法は、ガラスの商業的製造にとつて大きな欠点を有する。

赤外線吸収性ガラスが関係する自動車及び建築用ガラスの市場では、大規模生産を必要とし、連続方式でガラスを熔融し、清澄化し、成形する必要がある。大規模なガラスの製造は、殆んど液面上から火炎加熱されるタンク型連続熔融炉で行なわれている。第一鉄状態の鉄の割合を増大するように、ガラスを還元状態にすると、ガラスは非常に吸収性になり、熔融ガラス本体中への熱の浸透が非常に困難になる。その結果熱効率が実質的に減少し、一層高い第一鉄含有量では、適切な熔融及び清澄化は、従来の炉では非実際になるか又は不可能になる。全鉄に対する第一鉄の比( $Fe_2O_3$ として表した全鉄と、 $FeO$ として表した第一鉄の比)が約25%である典型的な着色ガラスでは、適切な熔融清澄化ガラスを生成させるためには、商業的炉の能力を無理して使うことにな

る。従つて、35%を越える第一鉄対全鉄の比は、これまで連続的商業的平板ガラス製造では、不可能であると考えられていたであろう。

連続的商業的方式で還元されたガラスを製造する場合の他の欠点は、ソーダ・石灰・シリカ ガラス、特に平板ガラスでは、従来実質的な量の硫黄が存在することである。典型的には、バッチ材料中硫酸塩として含まれ、 $\text{SO}_2$ としてガラスで分析される硫黄は、熔融及び清澄化助剤として存在する。硫黄の多くは、熔融及び清澄化中揮発するが、従来の商業的に製造された平板ガラスは、ガラスの0.1重量%より高い、通常0.2%の残留 $\text{SO}_2$ 含有量を有する。硫黄及び鉄を含むガラス組成物では、還元条件を与えると、ガラスの光透過性を実質的に低下することはく色を生ずることが知られている。C.R.バンフォード (Bamford) による「ガラス中の色の発生及び調節 (Colour Generation and Control in Glass)」(Elsevier, 1977) の106頁には、「強い還元条件下で熔融されるソーダ・石灰・シリカ ガラスでは硫黄と酸化鉄の組み合わせによつて金色に富む褐色又はこはく色を生ずる。」と記載されている。更に107頁には、「こはく色の発生は、50%の第一鉄分で起きる」と記述されている。従つて、商業的平板ガラス製造操作では、熔融及び清澄化助剤として硫黄に依存することは、ガラスの第一鉄濃度を、光透過率を許容できなくなる程減少させることなく、赤外線透過率を低下させるように、増加できる程度を制限する。希望の赤外線吸収性を生じさせるのに必要な鉄の全量を最小にするように、全鉄含有量の50%より多い第一鉄含有量をもつ平板ガラスを商業的に製造できることが望ましいのであろう。

赤外線吸収性ガラスについて公開されている情報の殆んどは、適切な熔融及び清澄化を達成する商業的規模の問題が通常取り扱われていない水規模な非連続的実験室的熔融物に基づいている。小規模な熔融物は、熔融物の実際的な深さへの熱の浸透、限定された滞留時間、鉍物バッチ材料からの不純物の均質化或は容器腐食、及び清澄化助剤の存在の如き問題を含まない。これは、ガラスのろつば又はポットによるバッチ式熔融では、制限されない熔融時間で行なわれ、白金の如き材料からなる汚染が起きない容器を使用し、原料として

精製された品質の化合物を用いることができるからである。従来、赤外線透過率と光透過率の希望の性質の組み合わせを有するガラスのポット熔融物は、注型、ロールがけ及び研磨して、市場に出される平板ガラスを製造するのに十分な量で製造されている。これらの熔融物のあるものは40%~50%の第一鉄対全鉄比をもつていた。これらのポット熔融ガラス組成物は、長い熔融及び清澄化時間を必要とし、硫黄清澄化助剤を使用しているにも拘わらず清澄化が困難であり、連続的平板ガラス製造にとつて不適切であると考えられていた。

特公昭60-215546号(1985年)は、その目的として透明赤外線吸収性ガラスを示し、この場合吸収ピークを赤外線波長の方へ移動させるため実質的な量の酸化バリウムをガラス中に含ませている。しかし、酸化バリウムはコストの高いバッチ材料であり、付加的なバッチ成分を取り扱う不便さを避けるようにすることが望ましいであろう。更に、殆んどの商業的に製造される平板ガラスの場合にそうであるように、硫黄が清澄化剤として存在しているガラスでは、実質的な量の酸化亜鉛を、還元条件が加えられた時、こはく色の形成を防ぐため含有させるべきであることが教示されている。しかし酸化亜鉛を含有するガラスは、殆んどの平板ガラスが製造されているフロート法と両立させることができないことが判明している。これは、フロート成形室中の酸化亜鉛の揮発性によるものであり、成形室の内部を汚染するのみならず、含有される酸化亜鉛が消失したガラスでこはく色の筋を生ずることにもなる。

フロート法との非両立性のために、硫黄に代わりに酸化アンチモン又は酸化ヒ素の如き別の清澄化剤を用いることが妨げられている。これらの成分を含むガラスは、フロート法で熔融錫と接触した時、変色する傾向がある。フッ素及び塩素も時々硫黄に代わるものとして考えられているが、それらの揮発性及びそれに伴う環境汚染の問題は、それらを使用することを阻害している。

米国特許第3652303号〔ジャナキラマ ラオ (Janakirama Rao)〕には、ガラス中に酸化錫及び塩素を含有させることによつて還元された熱吸収性ガラスを製造することが記述されている。実質的なバッチ成分として錫を与えることは、ガラスのコストを著しく増大し、塩素の揮発の問題が

欠点となつてゐる。もし高い可視光透過率と低い赤外線透過率との組み合わせを、標準的な商業的ソーダ・石灰・シリカ ガラスとはたいして違わないガラス組成物で得ることができることが望ましいであろう。ジャナキラマ ラオのガラス組成物では、従来の連続的熔融炉で製造するように、導けないことも明らかである。

透過する紫外線の量を減少させることも、織物及び他の室内物品の退色を少なくさせるため望ましい特徴である。特公昭61-136936号(旭硝子)は、ガラスの紫外線阻止性を改良するため二酸化チタンを与え、赤外線透過率の減少が達成されると主張している。しかし、二酸化チタンの赤外線透過率吸収性に対する効果は、5mm厚のガラスについて、その特公昭に報告されている51%の全太陽エネルギー透過率によつて証明されているように、望ましい値より少ない。赤外線透過率は、全太陽エネルギー透過率の主な部分なので、満足すべき赤外線吸収性ガラスの全太陽エネルギー透過率は50%より少なく、好ましくは40%より少ないであろう。本発明の主たる目的は、低い赤外線透過率を与えることであるが、更に低い赤外線透過率を与えることも望ましいであろう。

#### 〔本発明の要約〕

本発明は、ソーダ・石灰・シリカ平板ガラス組成物及びその商業的製造方法を与えるものであり、それによつて赤外線透過率が15%より少なく、好ましくは14%より少なく、光透過率が65%より大きく、好ましくは、少なくとも70%になる。そのようなガラスは、30~45%、典型的には32~40%の範囲内の全太陽エネルギー透過率を示す。この性質の組み合わせは、中程度の量の鉄を含むガラスを、第一鉄状態の鉄の割合を増加するように比較的還元性の条件下で製造した時に得られることが判明している。鉄の全量は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表して全ガラス組成物の全ガラス組成物の約0.45~0.65%であるのが好ましい。全鉄含有量( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として)の35%より多くの部分、好ましくは少なくとも40%、最も好ましくは少なくとも50%の部分が、熔融及び(又は)清澄化工程で、還元条件を維持することにより第一鉄状態として( $\text{FeO}$ として)与えられる。そのような還元されたガラスを大規模に連続的方式で効果的及び効率的に熔融及び清澄化することは、熔融物の実質的

な厚さを通る輻射エネルギーの透過に対する要件を避ける技術を用いることによつて与えられる。即ち、液面上から火炎加熱されるタンク型熔融炉は、本発明のこの特徴のために使わない。この目的のためには、種々の非慣用的熔融及び清澄化法が適しているかも知れないが、好ましい装置は、熔融と清澄化の工程が、どの段階でも多量の熔融物が維持されることなく、別々の段階に分けられている装置である。初期熔融段階は、米国特許第4381934号〔クンクル(Kunkle)その他〕に記載されているものが好ましい。清澄化は、例えば、米国特許第4539034号〔ハンネケン(Hanneken)〕又は第4610711号〔マテサ(Matesa)その他〕に記載されている方法により、続く段階で行なわれてもよい。清澄化に好ましい方法は、G.E.クンクルその他により1986年8月7日に出願された米国特許出願Serial No. 894143(その記載は参考のためここに入れてある)に記載されているような真空によるものである。別の連続した個々の熔融及び清澄化段階は、米国特許第3951635号〔ロー(Rough)〕に示されている。別法として本発明の還元されたガラスを熔融するために電気熔融手段を、単独の熔融手段として又は燃焼熔融の補助手段として適用することができ、大規模な平板ガラス製造のための電気熔融は、通常経済的に不利なものである。

本発明の別の特徴として、高い光透過率と低い赤外線透過率との望ましい組み合わせが、最小の全鉄含有量、高度に還元されたガラス(50%より多い第一鉄)、及び非常に低い硫黄含有量(0.02%より低く、好ましくは0.01%より少ない $\text{SO}_3$ )を用いて得られる。一層低い硫黄含有量は、硫黄含有清澄化助剤を避け、好ましくはバッチ中に硫黄を故意に含有させないようにする(不純物として幾らか存在していてもよい)ことにより得られる。化学的清澄化助剤を用いずに連続的に熔融及び清澄化することができるようにするため、熔融ガラスの深い溜りを含む燃焼加熱タンク型炉を慣用的に使用すること以外の処理方法を選択することが必要である。前に記述した如く、最少量の熔融材料が維持される別々になつた段階に基づく熔融及び清澄化方法を用いることが好ましい。これに関して、清澄化過程を助けるため真空を用いることは、真空が硫黄を熔融物から活発に除去し、

それによつて硫黄含有量を単なる微量へ減少させ、更に還元されたガラスのこはく色を生ずる傾向を少なくすることができる点で、特に望ましい。フロート法と両立させること及び環境的目的のため、ヒ素及びアンチモンの如き代わりの化学的清澄化剤も使用しない。

鉄着色剤をバッチ混合物に含有させ、熔融及び清澄化工程の全てを通過させてもよいが、それは中間点で添加してもよい。清澄化後で、成形前の熔融ガラスに着色剤を添加するための特に有利な方法が、G.A.ペコラロ (Pecoraro) 及びJ.A.グロッタ (Gulotta) により、1987年1月2日出願された米国特許出願Serial No.26(その記載は参考のためここに入れてある)に記載されている。下流の位置で着色剤を添加することは、装置中残留着色ガラスの量が比較的少ないため色の変化を促進する利点を有する。バッチと混合しようとも、或は熔融ガラスに添加しようとも、比較的高濃度の第一鉄状態の鉄又は元素状鉄を含む鉄着色剤源を用いることが有利である。経済的利点をもっている任意的なやり方は、従来の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有源をバッチに含有させ、下流の位置で $\text{FeO}$ の多い着色剤を添加することにより第一鉄状態の鉄の量を増加することにより鉄の基本的濃度を与えることである。

本発明の任意的な態様は、ガラスの紫外線透過率を減少させる薬剤をガラスに含有させることである。セリウム、チタン、モリブデン又はバナジウムの酸化物は、単独でも又は組み合わせても、ガラスを通る紫外線透過率を減少させる効果を有する。高い光透過率を維持させるため、酸化セリウムが好ましい。約0.25%~0.5%の水準のガラスの酸化セリウム含有量が、5mm厚で、紫外線透過率を50%より少なく、好ましくは40%より少なく減少させることが判明している。酸化セリウムの量が多い程、紫外線透過率を一層減少させるが、酸化セリウムは、赤外線透過率を増大させる効果を有し、更に酸化セリウムの量を多くすると、特定の用途についての条件によつては、ガラスの全透過性の折合が不適切になることもある。全太陽エネルギー透過率を減少させるため、赤外線透過率は、紫外線透過率よりもはるかに重要な因子である。

〔詳細な記述〕

従来のガラス製造炉の制約の幾つかをもつことなく、熔融及び清澄化の仕事を達成し、還元条件を制御するのに有利であることが判明している別々の段階としてガラスを熔融するために特に適用される好ましい方法及び装置に関連して詳細な記述を行なう。

第1図に関し、好ましい態様の全熔融過程は三つの段階からなっている：液化段階10、溶解段階11及び真空清澄化段階12。液化段階10での熔融を開始させるため種々の装置を用いることができるが、この段階を全過程から分離し、それを経済的に行なうのに高度に有効な装置は米国特許第4381934号に記載されているものであり、好ましい液化段階の具体例の詳細についてその記載は参考のためここに入れてある。液化容器の基本構造は、ドラム15で、それは鋼からできていてもよく、それは全体的に円筒状の側壁部分を有し、一般に開いた頂部、及び流出口以外が閉じられた底部を有する。ドラム15は、例えば複数の支持車17上に回転可能に支持された周囲を取り巻く支持環16によつて実質的に垂直な軸の周りに回転するように取り付けられており、複数の配列車18によつて適所に保持されている。実質的に閉じた空腔が蓋構造体20によつてドラム15内に形成されており、その蓋構造体には例えば、外周枠21によつて静止した支持が与えられている。蓋20は耐火性炉構造についての当業者に知られているような種々の形をとることができる。第1図に描かれた構造では、複数の耐火煉瓦から作られた上方へ円く曲がつたアーチ構造をしているが、平らに吊り下げられた設計のものを蓋のために用いることもできるであろう。水冷された金属性蓋の設計のものを用いるのもある程度有利であろう。

バッチ材料を液化するための熱は、蓋20を通じて伸びる一本以上のバーナ22によつて与えられてもよい。ドラム内の材料の広い面積に亘つて炎を向けられるように、蓋の周囲の周りに複数のバーナを配列するのが好ましい。バーナは、それらを容器内の苛酷な環境から保護するため水冷されるのが好ましい。排気ガスは、液化容器の内部から蓋中の開口23を通じて逃がしてもよい。排気ガス中の廃熱は、米国特許第4519814号に記載されている如き予熱段階(図示されていない)で

バッチ材料を予熱するために用いるのが有利であろう。

好ましくは粉末状態になっているバッチ材料は、描かれた具体例では排気開口 23 を通つて伸びているシュート 24 によつて液化容器の空腔中に送ることができる。供給シュート機構の詳細は、米国特許第 4529428 号に見ることができる。バッチシュート 24 は、ドラム 10 の側壁に近接して終わっており、それによつてバッチ材料はドラムの内部側壁部分上へ付着される。バッチ材料の層 25 は、ドラムの回転によつて助けられドラム 10 の内壁上に維持され、絶縁ライニングとして働く。ライニングの表面上のバッチ材料 25 が空腔内の熱に曝されるとそれは液化した層 26 を形成し、それは傾斜したライニングを流下し、容器の底にある中心流出口へ流れる。出口には、耐火性セラミック套管 27 が取り付けられてあつてもよい。液化した材料 28 の流れは、液化容器から第二段階 11 へ通ずる開口 29 を通つて自由に落下する。

本発明の目的のため還元条件を与えるように、単数又は複数のバーナ 22 は、各バーナに供給される酸素の量に対して過剰の量の燃料を用いて操作してもよい。天然ガス 1 体積部に対し酸素 1.9 体積部の比率が、ガラスに希望の還元水準を与えるのに満足すべきものであることが判明している。還元条件は、液化段階 10 中でその段階に供給されるバッチ混合物中に還元剤を含有させることにより強化してもよい。還元剤は、石炭の如き微粒炭素含有材料でもよく、それは全バッチの約 0.01~0.05 重量%を構成する量で与えてもよい。

0.025 重量%の量の石炭は、還元性バーナ炎と一緒になつて満足できることが判明している。

第二段階は溶解容器と呼んでもよい。何故ならその機能の一つは、液化容器 10 を出る液化した流れ 28 中に残留するバッチ材料の全ての未溶解粒子の溶解を完了させることにあるからである。その点での液化材料は、未溶解砂粒子及び実質的なガス相を含む部分的にしか溶解していないのが典型的である。炭酸塩バッチ材料を用いた典型的なソーダ・石灰・シリカ溶融法では、ガス相は主に炭素酸化物からなる。窒素も取り込まれた空気から存在することもある。

溶解容器 11 は、第一段階からくる液化材料中

の未溶解粒子の溶解を、下流清澄化段階から分離された位置の所で滞留時間を与えることにより、完全に行なう機能を果たしている。ソーダ・石灰・シリカ ガラスバッチは、典型的には、約 1200(2200°F) の温度で強化し、約 1200°C (2200°F) ~ 約 1320°C (2400°F) の温度で溶解容器 11 へ入り、その温度では残留未溶解粒子は通常十分な滞留時間が与えられれば溶解する。図示された溶解容器は、適切な滞留時間を与えるように、水平に長い耐火性のプール 30 の形をしており、耐火性屋根 31 とその両端入口と出口を有する。溶解容器中の熔融材料の深さは、材料の再循環を起すにくくさせるため比較的浅くしてもよい。溶解工程を行なうのに実質的な熱エネルギーを付加することは不必要であるが、加熱はその工程を促進することができ、従つて溶解容器 11 の大きさを小さくすることができる。しかしもつと重要なこととして、溶解段階の材料を加熱して、続く清澄化段階の準備としてその温度を上昇させることが好ましい。清澄化のための温度を最大にすることは、ガラスの粘度を低下させ、含まれるガスの蒸気圧を増大するため有利である。典型的には約 1520°C (2800°F) の温度がソーダ・石灰・シリカ ガラスを清澄化するのに望ましいと考えられているが、清澄化を助けるため真空を用いると、生成物の品質を犠牲にすることなく、低い最大清澄化温度を用いることができる。低下できる温度の幅は真空度に依存する。例えば、好ましい態様に従つて真空中で清澄化を行なう場合、ガラス温度は、清澄化前に、例えば 1480°C (2700°F) 以下、任意に 1430°C (2600°F) 以下へ上昇させる必要がある。ここに記載した圧力の低い方の範囲の圧力を用いた場合、清澄化容器中の温度は、1370°C (2500°F) 以下である必要がある。この程度の最大温度の低下は、エネルギー節約と同様耐火性容器の寿命を著しく長くする結果を与える。溶解容器に入る液化された材料は、清澄化のための熔融材料を調製するため、穏やかに加熱しさえすればよい。溶解段階 11 で燃焼熱源を用いてもよいが、この段階は、電気加熱に依存させてもよいことが判明しており、それによつて複数の電極 32 を第 1 図に示すように側壁を通つて水平に伸びるように配備させてもよい。ガラスを電氣的に熔融するのに従来用いられていた方法で、電極間に流



れる電流に対し、熔融物自身の抵抗により熱が発生する。電極32は、当業者によく知られている型の炭素又はモリブデンでよい。浮遊物質が出口端に近付かないように溶解容器中にすくい取り部材33を配備してもよい。

溶解段階11から清澄化段階12への材料の流れを制御する弁は、流出管36と同軸に並べたプランジャー35からなる。プランジャーの軸37は、プランジャー35と管36との間隙を制御できるように、溶解容器の屋根31を通つて伸び、それによつて清澄化段階への材料の流れを調節している。当分野で知られているように、清澄化段階への熔融材料の流量を制御するため、弁装置が好ましいが、他の手段を配備することもできる。一つの例は、流出管に付随した加熱及び（又は）冷却手段を用いて、粘度を調節し、それによつてそこを通過する熔融材料の流量を調節することであろう。

清澄化段階12は、垂直に直立した容器からなるのが好ましく、それは一般に、気密で水冷されたケースで覆われた内部セラミツク耐火性ライニング40を有する円筒状の形態をしたものであろう。耐火物は、当分野でよく知られたアルミナ・ジルコニア・シリカ型のものでよい。ケースは、二重壁の円筒状側壁部材41で、それらの間に環状の水通路を有し、円状末端冷却器42及び43を有する部材を含んでいる。耐火物40と側壁41との間に絶縁層（図示されていない）を与えてもよい。弁管36は白金の如き耐火性金属から作られていてもよく、清澄化容器の上端の所にある孔44中に密封するように嵌込まれている。

熔融材料が管36を通過し、清澄化容器内の減圧中に入ると、その熔融物中に含まれていたガスの体積が膨張し、液体本体51の上に乗っている泡層50を生ずる。泡が潰れると、それは液体本体51中に入る。容器の上部を通つて伸びる真空導管52を通つて清澄化容器内に減圧を確立させてもよい。ここで用いられている泡浮形成」とは、熔融材料の体積を少なくとも倍増する特徴があると考えることができる。完全に泡立つた状態の定義は、泡の膜が互いに接触していることである。もし材料が完全に泡立つと、体積の増大は通常2倍よりはるかに大きくなる。泡の薄い膜として熔融材料が分布すると減圧に曝される表面積を

著しく増大する。従つて、泡形成効果を最大にすることが好ましい。又は、泡は、容器の頂部で液体の上にある頂部空間のところで生ずる装置中で最も低い圧力に曝されることが好ましく、従つて、新たに導入された泡立つた材料をその頂部空間を通して泡層の上部へ落下させることにより一層良く曝されるようになる。又、新たに泡立つた材料を泡層の上部に付着させることは、泡層より下に溜つた液体の表面から泡を発生させることよりも、容器中の物質移動と一層よく一致している。真空空間中の圧力、及び清澄化容器に入る熔融材料の体積流量により、入ってくる流れは、一般に凝集した液体の流れとして泡層を通過し、それによつて溜り51の表面から泡の形成が起きるか、又は流れが減圧にぶつかると直ちに泡を生ずる。どちらの態様でも用いることができるが、上述の理由から後者の態様が一層効果的であることが判明している。

清澄化容器12に入る一定時間内の熔融材料の熱含量は、容器内に適当な温度を維持するのに十分なこともあるが、一定時間内の流量が少ないと、壁を通るエネルギー損失が、熔融材料によつて容器へ移動されるエネルギーの量を越えるかも知れない。そのような場合には、不適切な温度低下が起きないように、清澄化容器内に加熱を与えることが望ましいであろう。加熱量は、その目的が単に壁を通る熱損失を補うだけなので、比較的わずかでよく、慣用的電気加熱装置によつて行つてもよく、その装置によれば、電極は側壁を通つて放射状に伸び、電流はガラスを通して電極間に通じさせる。

一定時間内の流量とは無関係に、容器12中の熔融本体51の上の空間は、希望よりも冷える傾向がある。なぜなら、熔融物がなく、熔融物からの輻射線が泡層50によつて絶縁されるからである。その結果、泡層の上部は冷えるようになり、それが今度は泡の粘度を増し、ガスが放出される速度を低下することになる。その場合、液体と泡の上の頂部空間を加熱する手段を与えるのが有利であることが判明している。このため、バーナー53を与え、真空空間内で燃焼を維持できることが判明している。導管54を真空容器の上端のところに与え、それによつて少量の水を周期的に泡の上に噴霧してもよい。水の噴霧は、泡をつぶす

15

働きがあることが判明している。

図示した態様では、清澄化された熔融材料は、清澄化容器 1 2 の底から、白金の如き耐火性金属からなる流出管 5 5 によつて流下させる。流出管は、容器の側壁中底の領域中に位置させることもできるであろう。流出管 5 5 は、耐火性底部分 5 6 の表面上に伸び、その底部分内に、どんな塊も流出流中に入らないように取り付けられている。底部分 5 6 の下にある水冷却器 5 7 によつて、管の周りの漏れが防止されている。熔融材料の流出管 5 5 からの流量は、柄 5 9 の端に保持された円錐状スロットル部材 5 8 によつて調節される。柄 5 9 は、スロットル部材 5 8 の上昇を調節し、それによつてスロットル部材と管 5 5 との間隙を調節し、管からの流量を制御するように機械的手段（図示されていない）に伴われている。清澄化された材料の熔融流 6 0 は、清澄化容器の底から自由に落下し、第 2 図に示すように次の段階へ送られてもよい。

清澄化容器 1 2 中に保持される熔融材料 5 1 の高さは、その室内に加えられる真空度によつて指定される。液体の高さによる圧力ヘッドは、容器から材料が自由に滴り落ちることができるように、出口の所の大気圧と等しいか又はそれより大きな圧力を確立するのに充分でなければならぬ。高さは熔融材料の比重に依存し、清澄化段階の温度のソーダ・石灰・シリカ ガラスの場合、比重は約 2.3 である。真空による力に打ち勝つのに必要な最少量を越える高さが、大気圧の変動を考慮に入れ、真空度の変動を可能にし、出口から一定した流れを確実に与えるのに望ましい。

清澄化過程に対する真空により得られる利点は真空度による。圧力が低い程、利点は大きくなる。大気圧より低い圧力でわずかな低下は、測定可能な改良を生ずるかも知れないが、真空室の使用を経済的に正当化するためには、実質的に低下した圧力を用いるのが好ましい。ソーダ・石灰・シリカ 平板ガラスに清澄化の認めうる改良が与えられるためには、大気圧の 1/2 以下の圧力が好ましい。大気圧の 1/3 以下の圧力でガスはかなり大きな除去が達成される。特に、100 トールより低く、例えば 20~50 トールの清澄化圧力が、1000~10000  $\text{cm}^3$  当たり約 1 個の種子の商業的フロー

16

0.01mm より小さい種子は見えないと考えられ、種子の数の中には含まれていない。

典型的には、平板ガラスパッチは熔融及び清澄化助剤として、シリカ源材料（砂）の 1000 重量部当たり約 5~15 重量部の量で硫酸ナトリウムを含んでおり、約 10 重量部が適切な清澄化を確実に与えるのに望ましいと考えられている。しかし、好ましい態様に従つて操作した場合、硫酸ナトリウムを 2 重量部に限定することが好ましいことが判明しており、しかも清澄化に有害な影響を与えないことが見出だされている。特に硫酸ナトリウムは、砂 1000 部当たり 1 部以下で用いられ、特に 1/2 部が有利な例である。これらの重量比は硫酸ナトリウムに対して与えられているが、それらは分子量比により他の硫黄源へ変換することができることは明らかであろう。本発明では、清澄化助剤を完全に省略することも可能であるが、他のパッチ材料及び着色剤中には微量の硫黄が典型的には存在し、その結果少量の硫黄が、パッチ中に故意に硫黄を含有させない場合でも存在することがある。更に真空処理は、揮発性ガス成分、特に硫黄の如き清澄化助剤の濃度を、従来の方法で得られる平衡水準よりも低い水準へ減少させることが判明している。従来の連続的熔融方法で、大量生産されるソーダ・石灰・シリカ ガラス製品は、残留清澄化助剤がかなりの量残っていることを特徴としている。そのような製品には、建物或は乗物の視界用ガラス窓枠にはめるのに適したガラスシート（例えば、フロントガラス）及び入れ物商品（例えば、瓶）が含まれるであろう。そのような製品では残留硫黄含有量（ $\text{SO}_2$  として表して）は、典型的には 0.2 重量% 位であり、0.1% より少ないのは希である。硫黄清澄化助剤をパッチに故意に添加しない場合でも、従来の連続的熔融器でつくられたソーダ・石灰・シリカ ガラスでは少なくとも 0.02% の  $\text{SO}_2$  が通常検出されている。透明窓枠用の平板ガラスは通常 0.05% より多い  $\text{SO}_2$  を有する。それとは対照的にここに記載した好ましい態様によつて、比較的少量の硫黄清澄化助剤が上述の如きパッチ中に含まれている場合でも、残留硫黄が 0.02% より少なく、硫黄を故意に含ませたりしない場合には、 $\text{SO}_2$  が 0.01% より少ないソーダ・石灰・シリカ ガラスを連続的に製造することができる。硫黄を故意に添加しないで最も



低い圧力では、0.005より少ないSO<sub>3</sub>含有量を得ることができる。通常、硫黄化合物で清澄化される種類の商業的ソーダ・石灰・シリカ ガラスは次の如く特徴づけられるかも知れない。

	重量%
SiO <sub>2</sub>	66~75
Na <sub>2</sub> O	12~20
CaO	7~12
MgO	0~5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~4
K <sub>2</sub> O	0~3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~1

少量の着色剤又は他の清澄化助剤が存在していてもよい。ヒ素、アンチモン、フッ素、塩素及びリチウムの化合物が時々清澄化助剤として用いられ、残留物がこの種のガラスで検出されることがある。フロートガラスのシート又は瓶は、上述の組成の一般的商業的具體例を表している。

フロート法（即ち、熔融錫上に浮かべる）により形成されたガラスシートは、ガラスの表面部分に少なくともその一方の側に測定可能な量の酸化錫が移行していることを特徴とする。典型的には、1枚のフロートガラスは、錫と接触していた表面下数μの所に少なくとも0.05重量%のSnO<sub>2</sub>濃度を有する。フロート法は、かなりの量の硫黄含有清澄化助剤を慣用的に用いた種類の比較的大規模な連続的熔融炉を必要とするので、フロートガラスは、一般に、ソーダ・石灰・シリカ ガラスについて上で論じた濃度より高い最小SO<sub>3</sub>濃度を有することを特徴とする。従つて、0.08%より少ないSO<sub>3</sub>濃度をもつ本方法によつて清澄化されたフロートガラスは、商業的に入手できる従来のフロートガラスとは、区別されるものである。殆んどのフロートガラスは、次の組成範囲に入る：

SiO <sub>2</sub>	72~74重量%
Na <sub>2</sub> O	12~20
CaO	8~10
MgO	3~5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~2
K <sub>2</sub> O	0~1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~1

着色剤及び微量の他の物質が存在していてもよい。

第2図は、ガラスが清澄化された後、そのガラ

スに透過率変更用添加物を導入するのに用いてもよい攪拌装置を示している。そのような装置は、任意的なものであるが、入っている残留ガラスの体積が一層少ないので、色の変化を一層早く行なうことができる点が好ましい。添加物は全て攪拌段階で添加してもよく、又は鉄の如き輻射線吸収性元素の幾つか又は全ての基本的量のものが、その工程中存在するようにし、付加的な量を攪拌段階で添加してもよい。攪拌段階に入るガラスは、添加される鉄の実質的な割合の部分が第一鉄状態へ転化されるか又はその状態に止どまる傾向をもつように、還元条件下にあるようにするのが有利である。

第2図に例示した特別な具體例は、攪拌室13を含み、その中でガラスの流れ60が清澄化容器12から導入される。好ましい特徴は弁部材58から下方に伸びる棒61が配備されていることであり、それによつて、攪拌室内に入っているガラス本体62中にガラスが入る時にその中に空気が取り込まれないように、垂直に流れるガラスのための規則的な流線路が確実に与えられるようになっている。ガラス62は攪拌中1200°C (2200°F)より高いのが好ましい。従つて、攪拌室に入るガラスの流れ60は少なくともその温度にある。

本発明の目的にとつて、攪拌室13はどんな特別な構造の攪拌器でもそれに限定されることはなく、従来技術で熔融ガラスを攪拌するために提案されてきた種々の機械的装置のどれでも使用することができる。ガラスを均質化するのにある装置は他のものより一層効果的であることもあるが、攪拌器の数とそれらの回転速度は効率の差を補うように選択することができる。第2図に示した特別な攪拌器の構造は、それが強い攪拌作用を与える点で好ましい例であり、商業的に容易に入手できる型のものである。適当な他の具體例は、米国特許第4493557号〔ナヤク (Nayak) その他〕に記載されているものである。第2図に描いたような攪拌器63の各々は、軸の下端に螺旋状の攪拌用部分を有し、その両方共セラミック耐火性材料から鑄造することができる。空気が熔融物中に引き込まれないように、それらが熔融ガラスを上方へ表面の方へ引つ張るような方向に螺旋状攪拌器を回転させることが好ましい。このことは、攪拌室中の熔融物の表面上に付着することがある添加

物が、早すぎて濃い筋となつて活発な攪拌領域中へ掃引されないようにするのに役立つ。攪拌器を回転させるための駆動手段（図示されていない）は、この目的のために当分野で用いられているどんな適当な型のものでもよいが、攪拌器は別々に又はまとめて駆動することができる。簡単にため例えば、横一列になつた攪拌器を同じ方向に回転させてもよく、ガラスに与えられる剪断力を強めるため、図に示した如く隣合つた横の列を反対方向に回転させるのが好ましい。しかし、適切な均質化が達成される限り、どのような回転模様を本発明のために用いてもよいことは、理解されるべきである。良好な均一性を達成するため、攪拌室中の熔融ガラスの実質的に全ての横断面を攪拌するのが望ましいと考えられており、攪拌器の大きさと数はそれによつて選択されるであろう。例えば、第2図に示した具体例では、各攪拌器の螺旋状部分は事実上熔融ガラスの深さに相当し、攪拌室中の熔融材料の実質的に全幅に亘つて活発に影響を与える狭い間隔で並べた攪拌器の列が与えられている。均質化の程度は、熔融物の各増加分及び熔融物の一定時間の流量によつて経験される攪拌量によつても影響される。従つて、ガラスの各増加分が、攪拌室の長手方向に従つて移動しながら混合力に繰り返しかけられるような複数の列の攪拌器が好ましい。攪拌器の列の数は、希望する均質化度及びガラスの一定時間の流量に依存するであろう。一般的指針として、平均的品質の平板ガラスとして製造されるガラスについて一日当り10tに対し、一つの攪拌器が与えられてもよい。ある用途に対しては、要求される品質が低ければ使用される攪拌器の数が少なくても良いことは明らかである。一方、一層大きな数の攪拌器を用いれば通常改良された結果を生ずるであろう。

第2図に示した装置の、一層高品質の平板ガラスを製造するのに好ましい任意的な特徴は攪拌室13がフロート成形室14と一体になつており、それによつて攪拌室中のガラス62が熔融金属の層64上に乗るようになることである。熔融金属は、成形室中の支持体を構成している熔融金属と連続していてもよく、その金属は、通常錫から本質的になる。そのような装置は、底での汚染性耐火物との接触を避けることができ、攪拌直後にガラスを送ることができ、ガラスによつて続い

て接触される耐火物の面積を最小にすることができる。攪拌室中の熔融金属との接触は、ガラスに対する還元効果をもつ傾向があることが判明しており、そのことは本発明の透過性を得るのに有利である。第2図で、実質的に垂直方向に調節可能な堰65により、攪拌室から成形室14内の熔融金属64上への熔融ガラスの流れを調節する。ガラスは、リボン66を形成し、それは厚さが減少し、熔融金属の溜りに沿つて引かれながら冷却され、ついにはガラスリボンの表面を傷付けることなく熔融金属から引き出されるのに十分な温度まで冷却される。

熔融ガラスは比較的高い温度で攪拌され、この具体例では、その直後に成形室へ送られるので、ガラスは、フロート型成形法で慣用的な温度よりも高い温度で成形室へ入る。ガラスの温度は、1200°C (2200°F) より高い攪拌温度から幾らか低下するかもしれないが、典型的には、ガラスが従来のフロート法での約1040°C ~ 1090°C (1900°F ~ 2000°F) の送り温度まで冷却される前に成形室へ入るであろう。本発明の第2図の具体例では、成形室へ入るガラスは、典型的には少なくとも約1150°C (2100°F) の温度にあるであろうが、その温度では、ガラスの粘度は、成形室で希望の厚さまでガラスリボンを薄くするため機械的手段と嵌合させる必要はない。従つて、成形室内で上昇させた圧力を用いる成形方法、好ましくは米国特許第4395272号（クンクルその他）に記載されている方法を、攪拌されたガラスが比較的高い温度で成形室へ送られる本発明のこれらの具体例で、用いることができる。

攪拌室で熔融ガラスへ着色剤又は添加剤を添加するために、スクリュウ供給器67を配備してもよく、それは、例えば、ガラスの流れ61が攪拌室へ入る位置の所に近い側壁から水平に伸びていてもよい。着色剤は、容易に商業的に入手することができ、通常乾燥した粉末濃縮物の形をしており、それは融剤用粉末と混合され、珪酸ナトリウム又は或る他の結合剤で結合された金属酸化物の如き着色用化合物を含んでいることがある。別法としてそれら添加剤は、米国特許第3343935号〔キーフェル (Keefer) その他による〕及び第3486874号（ロー）に記載されているように、別個に熔融され、熔融状態で攪拌室へ送られてもよ

い。

ガラス中に存在する鉄の全量は、標準的分析法に従って $\text{Fe}_2\text{O}_3$ としてここでは表わされるが、それは実際に全ての鉄が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の形になっていることを意味するものではない。同様に第一鉄状態の鉄の量は、必ずしも実際にガラス中に $\text{FeO}$ として存在していなくても、 $\text{FeO}$ として報告されている。第一鉄状態の全鉄の割合は、比 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表わされる。

ここでの輻射線透過率は次の波長範囲に基づいている：

紫外線	300~400nm
可視光線	400~770nm
赤外線	800~2100nm

光透過率 ( $\text{LT}_\lambda$ ) は、CIE標準発光体Aを用いて測定される。全太陽エネルギー透過率は次の如く個々の透過率に関係している：

$$\text{TSET} = 0.44\text{LT}_\lambda + 0.53\text{TSIR} + 0.03\text{TSUV}$$

(式中、TSIRは全太陽赤外線透過率であり、TSUVは全太陽紫外線透過率である)。

#### 実施例 1

第1図及び第2図に示したのと本質的に同じガラス熔融及び清澄化操作で、着色添加剤を攪拌しながら清澄化ガラス中へ、ガラスの重量により約0.85%~1.0%の速度で導入した。その添加物は、その製造業者、オハイオ州オルビルのフェロ・コーポレーション (Ferro Corp.) からKG-947-Bとして指定された着色用濃厚物で、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の形で約40%の鉄を含んでいた。ガラスはその添加前は、0.118%の全鉄を含み、添加後は0.479%~0.495%の全鉄を含んでいた。添加後の $\text{FeO}$ の対全鉄の比は0.47~0.55の範囲であり、 $\text{SO}_3$ 含有量は0.003%~0.005%であった。5mm厚で得られたガラスは、68.4%~69.3%の $\text{LT}_\lambda$ 及び11.2%~13.9%の赤外線透過率を示していた。

#### 実施例 2

第1図及び第2図に示したのと本質的に同じガラス熔融及び清澄化操作で、鉄含有添加物をバッチの重量で1.9%の量でバッチ混合物中へ含有させた。添加物はフロリダ州ボツカレートのカルマイト社によつて売られているメライト (Melite) 40で、約20重量%の全鉄を含み、殆んど硫黄を含まない $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ スラグで、

鉄の約80%は $\text{FeO}$ の形になっていた。バッチ混合物は、熔融中還元条件を強化するために0.025重量%の粉末石炭も含んでいた。液化工程の燃料バーナーは、1部のメタンに対し1.9部の酸素の体積比で還元性炎で操作された。得られたガラスは、0.449%~0.473%の全鉄含有量を有し、 $\text{FeO}$ 対全鉄の比は55.6%~60.6%であった。5mmの厚さでガラスは68.6%~69.9%の $\text{LT}_\lambda$ 及び10.9%~12.9%の赤外線透過率を示した。

上記二つの例は比較的高い第一鉄含有量をもつ鉄源として働く二種類の添加物を示している。還元状態にある他の鉄源には、鉄粉、珪化鉄 ( $\text{FeSi}$ ) 及び蓚酸鉄 [ $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] が含まれる。

#### 実施例 3

第1図及び第2図に示したのと同じガラス熔融及び清澄化操作で、着色用濃厚物を小さな炉中で熔融し、熔融状態で約1315°C (2400°F) の攪拌室へ供給した。その濃厚物は、約40%の全鉄を含み、その鉄の約60%が $\text{FeO}$ の形であるKG-947-I及び、 $\text{CeO}_2$ を約25重量%含むMI-380-Bであり、その両方共フェロ・コーポレーションから売り出されている。鉄着色剤濃厚物は、基礎ガラス1000重量部当り12重量部の速度で添加し、セリウム着色剤濃混合物は、1000重量部当り20倍の速度で添加した。ガラスの全鉄含有量は0.082重量%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から最終ガラス組成物中の0.533重量%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ まで増加し、 $\text{FeO}$ 対全鉄の比は0.522であった。最終ガラス組成物は、0.44重量%の $\text{CeO}_2$ を含み、 $\text{SO}_3$ は0.001重量%より少なかった。製造されたガラスの5mm厚の試料の透過性は次の通りであった。

$\text{LT}_\lambda$	70.1%
TSIR	12.3%
TSET	39.4%
TSUV	43.7%

表I中、幾つかの従来のガラス組成物 (組成物番号1~4) 及びそれらの透過性が、本発明の例 (組成物番号5) と比較されている。全て厚さは5mmであった。組成物 (番号) 1は自動車用一般に売られている標準的緑色に着色したフロートガラスである。光透過率が高いが、赤外線透過率も高い。組成物 (番号) 2及び3は全鉄含有量を増加することにより、フロートガラスの赤外線透

23

過率を減少させる商業的な試みの例であり、そのような標準的ガラス溶融技術を用いた方法のほぼ上限を表している。それらの組成物では、赤外線透過率は減少しているが、光透過率の不均衡な減少を示しており、赤外線透過率の一層の減少が望ましいであろう。組成物(番号)4では、比較的高い光透過率と低い赤外線透過率の良好な組み合わせが、比較的高い第一鉄対全鉄比によつて証明さされるように、還元性条件により得られている。そのような還元された吸収性ガラスを連続的に溶融することの困難さと一致して、組成物番号)4は従来ポットで溶融し、次に個々の板を注型し、研磨することによつてのみ得られていた。今日そのような手のかかる方法は、商業的に大規模なやり方でそのような製品を提供することを実質上不可能にするであろう。しかし、組成物5は組成物4の透過性とよく一致しているが、本発明によつて連続的に製造されたフロートガラス製品である。本発明の一つの特徴を持ち合わせている点で、組成物5は表I中の他の例とは、比較的小量の全鉄、高い第一鉄対全鉄比及び低いSO<sub>3</sub>含有量によつて区別されるものである。

第3図は、表Iの組成物1、2、3及び5についての透過率対波長をプロットした図を示している。従来法の組成物1、2及び3に比較して、組成物5によつて代表される本発明は可視光波長領域で比較的高いピークをもち、組成物1のわずかに着色したガラスのそれに近く、組成物2及び3の暗く着色した製品よりも赤外線領域で低い曲線を示していることが分かる。

表II及び表IIIは、本発明の範囲内の周辺で、透過性に影響を与える成分の変化を示している。表II及び表III中の組成物は全て表Iの組成物5と本質的に同じ基礎ガラス組成を有する。光透過率及び赤外線透過率に影響を与える鉄の変動の他に、表IIの組成物は、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及びMoO<sub>3</sub>の紫外線透過率を減少させる能力を示している。組成物11は、過剰のCeO<sub>2</sub>により、希望される程還元されていない。組成物12は比較的多量の全鉄を有し、最低還元水準よりわずかに高いだけで、その結果、実施例の5mm厚では良好な赤外線透過率をもつが、光透過率は限界的である。一層薄い

24

厚さでは、赤外線透過率を不当に増加することなく、光透過率は増大し、その結果、組成物12は5mmより薄い厚さの或る用途では満足できるであろうことは理解さるべきである。組成物13は全鉄含有量を高い水準に増大することによつて、赤外線透過率を低下させようとする試みの、光透過率に対する有害な影響を例示している。組成物13は、非常に薄い厚さの場合にのみ本発明の目的にとつて有用であろうが、そのため望ましい例とは考えられないであろう。表IIIの組成物14~19は鉄源としてマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を用いて溶融されており、還元条件を強化するため砂1000重量部当り1/2重量部の粉末石炭を含有させてある。

異なつた厚さでの透過率は、次の関係式を用い

て計算することができる:

$$D_1 = \log(91.7/T_1)$$

$$D_2 = \frac{h_2}{h_1} \times D_1$$

$$T_2 = 91.7/10^{D_2}$$

式中、

D<sub>1</sub>=最初の光学的密度

D<sub>2</sub>=新しい光学的密度

h<sub>1</sub>=最初の厚さ

h<sub>2</sub>=新しい厚さ

T<sub>1</sub>=最初の透過率(%)

T<sub>2</sub>=新しい透過率(%)

本発明及び従来法の例を、同じ基礎に基づいて比較するため5mmの厚さの場合について、ここに与えてきた。本発明の透過性の望ましい組み合わせを得るために、厚さは、平板ガラス製造の有用な範囲以内で変化させることができることは理解されるべきである(例えば、2mm~6mm)。一般に、与えられた厚さで光透過率(%)と赤外線透過率(%)との間に少なくとも50の差を有する組成物は、厚さを変えることによつて透過性の希望の組み合わせへ調整できるであろう。差が大きくなる程生成物を設計するのに一層大きな融通性が与えられる点で好ましく、従つて、55以上の差が好ましい。

当分野で知られているような他の変更及び修正を、特許請求の範囲に規定された本発明の範囲内で適用してもよい。

25

26

表

I

組 成 物 番 号

	1 (従来法)	2 (従来法)	3 (従来法)	4 (従来法)	5
--	------------	------------	------------	------------	---

組成(重量%)

SiO <sub>2</sub>	72.70	70.26	72.23	71.56	73.07
Na <sub>2</sub> O	13.70	13.10	13.11	14.19	13.26
K <sub>2</sub> O	0.02	0.99	0.22	0.05	0.06
CaO	8.80	8.87	8.65	12.85	8.82
MgO	3.85	3.90	3.89	0.16	3.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	1.75	0.70	0.25	0.23
SO <sub>3</sub>	0.24	0.22	0.13	0.17	0.003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.539	0.739	0.800	0.606	0.514
FeO**	0.137	0.196	0.229	0.270	0.280
FeO/全Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.254	0.265	0.286	0.446	0.545
透過率-5mm厚					
LT <sub>A</sub> (%)	76.9	64.8	65.1	68.8	67.8
TSIR (%)	30.2	20.7	15.2	10.8	10.2
TSET (%)	51.6	40.9	37.5	37.7	36.8
TSUV (%)	43.6	28.5	31.3	43.8	53.0

\* 全鉄

\*\* 全第一鉄

表

II

組 成 物 番 号

	6	7	8	9	10	11	12	13
--	---	---	---	---	----	----	----	----

全ガラスの重量%

FeO	0.274	0.243	0.282	0.246	0.238	0.174	0.262	0.386
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.495	0.492	0.603	0.613	0.591	0.574	0.643	0.952
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.554	0.494	0.468	0.401	0.403	0.303	0.407	0.405
CeO <sub>2</sub>				0.25	0.5	1.0		0.25
TiO <sub>2</sub>							0.5	

透過率-5mm厚

LT <sub>A</sub> (%)	68.4	69.3	65.4	68.2	68.2	72.9	64.3	53.4
TSIR (%)	11.2	13.9	9.3	12.8	13.1	22.9	10.2	3.4
TSET (%)	37.9	39.7	35.1	38.1	38.0	45.2	34.2	25.1
TSUV (%)	51.9	48.6	45.4	40.7	36.3	29.2	35.3	26.1

表

III

組 成 物 番 号

	14	15	16	17	18	19
--	----	----	----	----	----	----

全ガラスの重量%

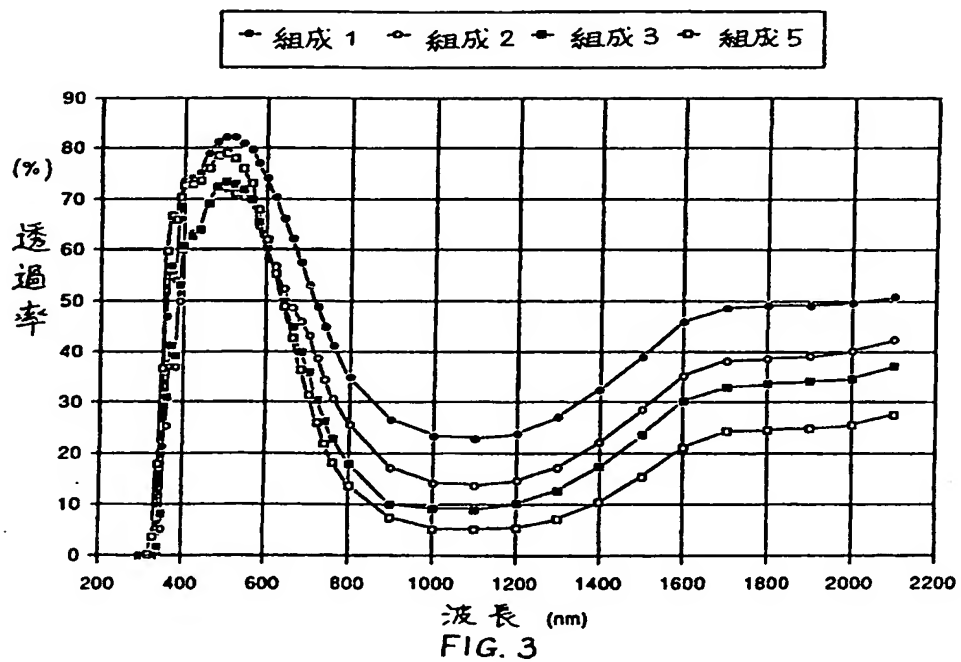
FeO	0.274	0.234	0.22	0.238	0.24	0.268
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.517	0.516	0.556	0.581	0.512	0.591
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.478	0.453	0.396	0.41	0.469	0.453

	組 成 物 番 号					
	14	15	16	17	18	19
CeO <sub>2</sub>	--	0.25	0.25	0.25	--	--
TiO <sub>2</sub>	--	--	1.0	0.5	1.0	--
MoO <sub>3</sub>	--	0.25	--	--	--	--
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	--	--	--	--	0.1
透過率-5mm厚						
LT <sub>A</sub> (%)	71.4	67.1	65.4	68.4	66.5	65.0
TSIR (%)	16.2	12.4	14.0	14.2	12.5	17.7
TSET (%)	42.1	36.8	35.7	38.3	36.1	38.8
TSUV (%)	51.3	32.7	22.8	34.5	33.7	33.9

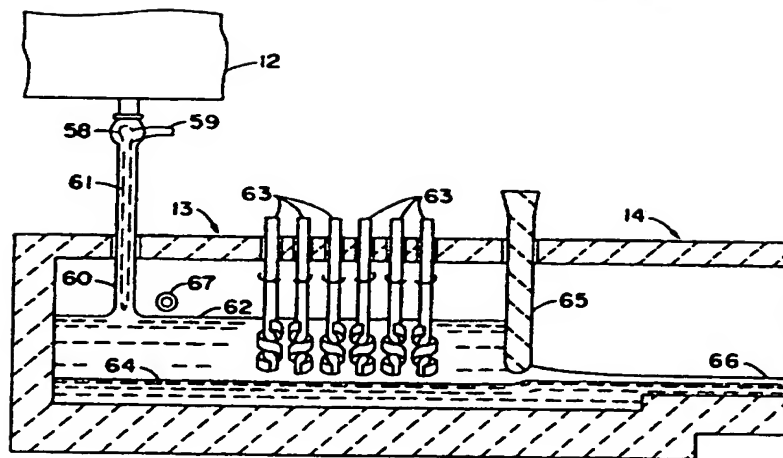
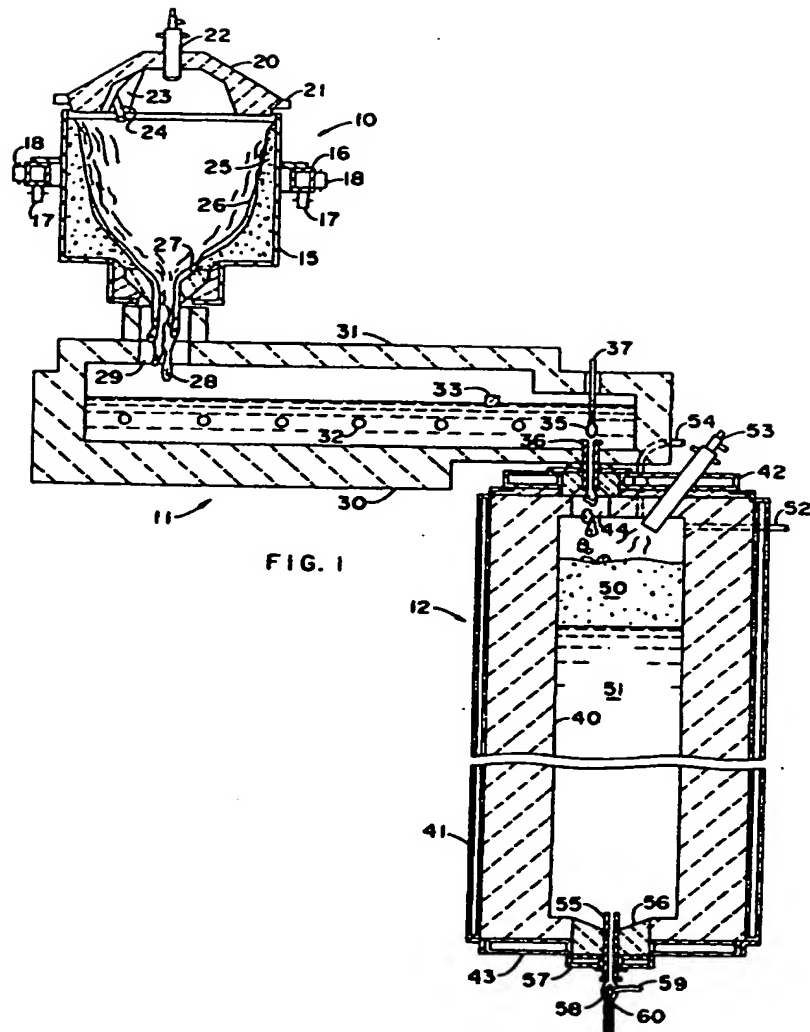
## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法を実施するための熔融及び清澄化装置の好ましい態様の断面図である。第2図は、本発明の方法を実施するために用いることができる着色剤添加及び均質化装置の好ましい態様の断面図である。

10……液化段階（容器）、11……溶解段階（容器）、12……清澄化段階（容器）、13……攪拌室、14……成形室、50……泡層、63……15 ……攪拌器、64……熔融金属層。そして、第3図は、表Iの組成物1、2、3、及び5についての透過率対波長をプロットした図である。







【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成10年（1998）11月11日

【公告番号】特公平5-27578  
 【公告日】平成5年（1993）4月21日  
 【年通号数】特許公報5-690  
 【出願番号】特願昭63-160570  
 【特許番号】2133454  
 【国際特許分類第6版】  
 C03C 3/087  
 C03B 18/02

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 原料を熔融操作へ供給し、この補助操作が別々の液化段階と清澄化段階とを含み、熔融操作から平板ガラス成形操作へ、全操作においてあてはまる成分量である $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表して少なくとも0.45重量%の鉄を有する熔融ガラスの連続流を送り、熔融操作中の酸化還元条件を最終製品において $\text{FeO}$ として表される第一鉄状態の鉄を少なくとも35%与えるように制御し、そしてガラスを成形操作で平板ガラス製品へ成形することを含み、しかも前記平板ガラスが少なくとも65%の光透過率および15%以下の赤外線透過率を有する、連続的方法でソーダ・石灰・シリカ平板ガラスを製造する方法。

2 ガラスに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表して0.65%より少ない全鉄含有量が与えられている請求項1に記載の方法。

3 酸化還元条件が、第一鉄状態の鉄を少なくとも40%与えるように制御される請求項1に記載の方法。

4 製品ガラスの硫黄含有量が $\text{SO}_3$ として表して0.02重量%より少ない請求項1に記載の方法。

5 製品ガラスの硫黄含有量が $\text{SO}_3$ として表して0.01重量%より少ない請求項4に記載の方法。

6 酸化還元条件が、 $\text{FeO}$ として表して第一鉄少なくとも0.23重量%有するガラス製品を生ずるようには熔融操作で制御される請求項1に記載の方法。

7 原料中に含有される鉄源が、第一鉄状態で鉄の大部分を含む請求項6に記載の方法。

8 鉄の源が熔融操作より下流の熔融ガラスへ添加され

る請求項1に記載の方法。

9 熔融ガラスが熔融金属と接触しながら攪拌される請求項1に記載の方法。

10 ガラス製品が、重量に基づいて、66~75%の $\text{SiO}_2$ 、12~20%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、7~12%の $\text{CaO}$ 、0~5%の $\text{MgO}$ 、0~4%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0~1%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 又は $\text{MoO}_3$ の合計0~1.5%から本質的になる組成を有する請求項1に記載の方法。

11 重量に基づいて、66~75%の $\text{SiO}_2$ 、12~20%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、7~12%の $\text{CaO}$ 、0~5%の $\text{MgO}$ 、0~4%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0~3%の $\text{K}_2\text{O}$ 、0.45~1%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 又は $\text{MoO}_3$ として表して少なくとも0.45重量%の全鉄で、そのうち少なくとも50%が $\text{FeO}$ として表した第一鉄状態にある鉄、及び $\text{SO}_3$ として表して0.02重量%より少ない硫黄を有し、少なくとも65%の光透過率及び15%以下の全太陽赤外線透過率を示すソーダ・石灰・シリカガラス物品。

12  $\text{FeO}$ として表した第一鉄含有量が全ガラス組成物の0.270重量%より多い請求項11に記載の物品。

13  $\text{SO}_3$ として表した硫黄含有量が全ガラス組成物の0.01%より少ない請求項11に記載の物品。

14  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表した全鉄含有量が全ガラス組成物の0.65重量%より少ない請求項11に記載の物品。

15 平らなガラスシートからなり、そのシートが2~6mm厚である請求項11に記載の物品。」と補正する。